

**To coat a surface with an enamel, the enamel surface is treated during firing with sulfur gases or fluorides and/or steam to prevent a back dispersion of alkali****Publication number:** DE10246928**Publication date:** 2004-04-22**Inventor:** HESSENKEMPER HEIKO (DE)**Applicant:** TU BERGAKADEMIE FREIBERG (DE)**Classification:****- international:** C03C23/00; C23D5/02; C23D13/00; C03C23/00;  
C23D5/00; C23D13/00; (IPC1-7): C23D13/00**- european:** C03C23/00; C23D5/02; C23D13/00**Application number:** DE20021046928 20021008**Priority number(s):** DE20021046928 20021008[Report a data error here](#)**Abstract of DE10246928**

The enamel coating applied to a support surface is additionally treated during firing by the use of sulfur gases or fluorides and/or steam, together with a direct voltage field of at least 100 V to several KV.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 46 928 A1 2004.04.22

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 46 928.8

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C23D 13/00

(22) Anmeldetag: 08.10.2002

(43) Offenlegungstag: 22.04.2004

(71) Anmelder:

TU Bergakademie Freiberg, 09599 Freiberg, DE

(72) Erfinder:

Hessenkemper, Heiko, Prof. Dr.-Ing., 09603  
Großschirma, DE

(74) Vertreter:

Bauer, G., Dipl.-Min., Pat.-Ass., 09599 Freiberg

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Emails

(57) Zusammenfassung: Es ist bekannt, unterschiedliche Emails in einem System Grund- und Deckemail zusammenzubringen. Dazu müssen sie in einem zweiten Einbrennprozess aneinander angepasst werden. Mit dem neuen Verfahren wird eine Verbreiterung des möglichen Einsatzes chemischer Zusammensetzungen der Glasfritte angestrebt. Die entalkalisierte Oberflächenschicht soll dabei eine Optimierung der chemischen und hydrolytischen Beständigkeit erlauben, und eine niedrige Viskositäts-Temperatur-Kurve aufweisen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden nach der Bildung der geschlossenen Emailschicht noch im Brennofen eine oder mehrere kombinierte Oberflächenbehandlungsmaßnahmen durchgeführt.

Das Verfahren ermöglicht, eines für die Emailierung positive Volumenzusammensetzung des Glases mit niedrigen Viskositäten zu erreichen und dennoch durch die Bildung einer entalkalisierten dünnen Oberflächenschicht eine hohe hydrolytische Beständigkeit zu erzielen.

**Beschreibung**

[0001] Die Emaillierung ist eine Technologie, mit der aus unterschiedlichen Werkstoffklassen ein neuer Verbundwerkstoff hergestellt wird, wobei ein Partner, das Email, ein glasiges System ist und als zweiter Partner meist ein metallischer Werkstoff zur Anwendung gelangt. Bei der Verbindung beider verschiedener Werkstoffklassen zu einem neuen Verbundwerkstoff treten sehr unterschiedliche Schwierigkeiten auf. Es können allerdings auch neue Eigenschaftskombinationen erhalten werden, die für diese neuen Verbundwerkstoffe anwendungsseitig interessante Einsatzgebiete eröffnen. Im Falle der Emaillierung ist es häufig die Verbindung der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Metalle mit der Korrosionsbeständigkeit der Gläser, die den Kontakt zu den umgebenden Medien definieren.

**Stand der Technik**

[0002] Die Schwierigkeiten der Emaillierung sind mannigfaltig und reichen von der Haftung und Verbindung der Stoffsysteme, über angepasste Ausdehnungskoeffizienten, die richtige Oberflächenspannung der Emailschmelze und insbesondere das passende Temperatur-Viskositäts-Verhalten der Schmelze, ganz abgesehen von verfahrenstechnischen Problemen des Auftragens, Einbrennens und der richtigen Metallvorbehandlung. Die technologischen Probleme werden in A.H. Dietzel, Emaillierung, Springer-Verlag und Petzold/Pöschmann, Email und Emaillertechnik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, richtungsweisend beschrieben.

[0003] Ein häufig bei der Emaillierung auftretendes Problem ist darin zu sehen, dass beim Einbrennen des Emails auf dem Metall bestimmte Temperaturen nicht überschritten werden können, sei es durch auftretende Veränderungen im Metall bzw. bei niedrig schmelzenden Metallen wie Aluminium oder Magnesium der Schmelzpunkt, der eine maximale Temperatur definiert. Für die Emailzusammensetzung bedeutet dies, dass sie im allgemeinen niedrig schmelzend sein müssen, um bei diesen Temperaturen eine entsprechend niedrige Viskosität aufzuweisen. Die Viskosität der Schmelze wird dabei im Wesentlichen durch die Menge an Netzwerkwandlern und Netzwerkbildnern definiert, wobei die wiederum aber z.B. auf Grund der Bindungsenergie zum Sauerstoff einen wesentlichen Einfluss auf alle anderen Eigenschaften haben, wie z.B. die hydrolytische Beständigkeit. Hierbei gilt die Regel, dass je höher der Netzwerkbildneranteil ist, um so höher ist die hydrolytische Beständigkeit. Bei den im Allgemeinen für silikatische Gläser sehr niedrigen Brenntemperaturen von etwa 700-800 °C, bei niedrig schmelzenden Metallen unter 600 °C, taucht damit aber das Problem auf, dass die notwendig niedrig schmelzenden Gläser in ihrer hydrolytischen Beständigkeit, insbesondere bei den niedrig schmelzenden Metallen wie Aluminium und

Magnesium, limitiert sind.

[0004] Es ist bekannt, dass im Vergleich zu den klassischen silikatischen Gläsern diese widersprüchlichen Anforderungen an das Email durch verfahrenstechnische Sondermaßnahmen und/oder spezielle chemische Zusammensetzungen realisiert werden können. In der Frage der Zusammensetzung wird hierbei insbesondere die Strategie verfolgt, als Netzwerkbildner wenig  $\text{SiO}_2$  zu verwenden und mehr Boranteile bis hin zu Bleanteilen, die im Allgemeinen gegenüber  $\text{SiO}_2$  eine Viskositätsniedrigende Wirkung besitzen, zu verwenden. Hohe Alkalibestandteile zur deutlichen Viskositätsniedrigung bleiben unverzichtbar. Nach Petzold/Pöschmann, Email und Emaillertechnik, S. 91, Tab. 6.14, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, finden sich parallel hohe Anteile an  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ .

[0005] Es ist auch bekannt, die Freiheitsgrade innerhalb des Problemfeldes der unterschiedlichen Anforderungsprofile hinsichtlich der Zusammensetzung dadurch zu lösen, dass unterschiedliche Emails in einem System Grund- und Deckemail zusammengebracht werden, wobei jedes Glas ein anderes Eigenschaftsfeld mit anderer chemischer Zusammensetzung bedienen muss. Diese beiden unterschiedlichen Gläser müssen dann in einem zweiten Einbrandprozess aneinander angepasst werden. Das Grundemail hat dabei die Aufgabe der Haftung an das Metallsystem zu realisieren, während das Deckemail die funktionale Wechselwirkung zu gewährleisten hat. Eine derartige Verwendung mehrerer Glassysteme findet in der Praxis eine breite technologische Anwendung.

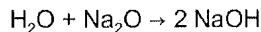
[0006] Auf dem Gebiet der Vergütung von Glas, insbesondere von Glasbehältnissen, ist der Ionenaustausch mit Gasen bekannt. So berichten Jebben-Marwedel und Brückner in Glastechnische Fehlers, S. 507, Springer Verlag, über die Nutzung der Schwefelbehandlung zur Vergütung von Behältnissen aus Kalknatronglas.

**Aufgabenstellung**

[0007] Technische Aufgabe der Erfindung ist es, ein Emaillierungsverfahren zu entwickeln, bei dem ein Email entsteht, das zu einer dünnen entalkalisierten Oberflächenschicht führt, eine Optimierung der chemischen und hydrolytischen Beständigkeit erlaubt, eine niedrige Viskositäts-Temperatur-Kurve zeigt und damit an das Metallsystem angepasst ist.

[0008] Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden nach der Bildung einer geschlossenen Emailschicht noch im Brennofen während oder nach dem Brennprozess eine oder mehrere kombinierte Oberflächenbehandlungsmaßnahmen durchgeführt. Zur Entalkalisierung der Oberfläche kann die Behandlung mit Schwefelgasen oder Fluoriden erfolgen. Parallel oder zusätzlich zeigt die Behandlung mit Wasserdampf bei den höheren Temperaturen genügend Reaktivität, um eine Entalkalisierung der Oberfläche nach der

## Reaktionsgleichung



zu bewirken.

[0009] Durch Anlegen einer elektrischen Gleichspannung von über 100 V kann einer Rückdiffusion von Natrium an die verarmte Oberfläche entgegengewirkt werden, wobei die obere Grenze durch den Spannungsüberschlag im jeweiligen Einsatzfall festgelegt ist.

[0010] Grundsätzlich sind Emailfritten einsetzbar, die einen erheblich höheren Alkaligehalt aufweisen können als die ursprünglichen Zusammensetzungen, wobei Alkalierhöhungen gegenüber der Basiszusammensetzung von mehr als 10 % möglich sind.

[0011] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine für die hydrolytische Beständigkeit entscheidende entalkalisierte Oberflächenschicht im Bereich von maximal einigen hundert Nanometern geschaffen, während das Volumenglas mit einer Dicke im Bereich von 100 bis 200 µm eine für die Anbindung an das Metallsystem ideale chemische Zusammensetzung besitzt.

[0012] Alternativ oder ergänzend kann eine Entalkalisierung der Oberfläche auch nachgeschaltet an das Einbrennen durchgeführt werden. Dazu erfolgt eine Lagerung des Emailiergutes in heißem Wasser und eine anschließende kurze Erhitzung oberhalb der Transformationstemperatur des Glases, wobei Wassertemperaturen über 70 °C und eine Behandlungsdauer von mehr als 24 Stunden einzuhalten sind. Die Behandlung führt zu einer neuen Oberflächenzusammensetzung mit einer um bis zu zwei Klassen verbesserten hydrolytischen Beständigkeit.

[0013] Die Erfindung soll an nachfolgendem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

## Ausführungsbeispiel

[0014] Als bleifreies Aluminiumemail sei folgende Frittenzusammensetzung angesetzt:

SiO <sub>2</sub>	25%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3%
Na <sub>2</sub> O	35%
BaO	10%
TiO <sub>2</sub>	25%
ZnO	2%

[0015] Diese Fritte wird nach der üblichen Aluminiumvorbehandlung auf das Metall aufgebracht und bei Temperaturen von rd. 560°C eingebrannt. Die Entalkalisierung wird nach dem Aufschmelzen der Fritte auf dem Aluminiummetall durch eine Begasung des heißen Werkstückes in einem Temperaturfeld < 500 °C auf der Emailseite realisiert. Die Begasung erfolgt mit SO<sub>3</sub> in einem Zeitfenster von 10 bis 600 sec. Ergänzend kann ein elektrisches Feld > 100 V bis zu mehreren KV angelegt werden, was zur Verringerung

der Alkalirückdiffusion an die Oberfläche beiträgt. [0016] Bei einer vollständigen Entalkalisierung einer > 100 nm dicken Oberflächengrenzschicht werden hier SiO<sub>2</sub>-Werte von 70 – 80 % erreicht, was eine ausgezeichnete hydrolytische Beständigkeit gewährleistet, die um ein Mehrfaches höher liegt als die der ursprünglichen Fritte.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Emails mit hoher hydrolytischer Beständigkeit der Oberfläche, bei dem eine Vorbehandlung des metallischen Grundwerkstoffes vorgenommen, das Email aufgetragen sowie getrocknet wird und anschließend der Brennprozess erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Bildung einer geschlossenen Emailschicht noch im Brennofen während oder nach dem Brennprozess eine oder mehrere kombinierte Maßnahmen zur Oberflächenbehandlung durchgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Maßnahmen zur Oberflächenbehandlung der Glasoberfläche mit Schwefelgasen oder Fluoriden erfolgen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Maßnahmen zur Oberflächenbehandlung der Glasoberfläche mit Wasserdampf durchgeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Maßnahmen zur Oberflächenbehandlung der Glasoberfläche in Kombination mit Wasserdampf, Schwefelgasen und Fluoriden durchgeführt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 – 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Maßnahmen zur Oberflächenbehandlung der Glasoberfläche in Verbindung mit dem Anlegen eines elektrischen Gleichspannungsfeldes erfolgen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen